

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/103561 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 35/02**,  
C07C 51/265

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005247

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Mai 2004 (15.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 23 818.2 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STORCK, Sebastian**  
[DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). **ZÜH-  
LKE, Jürgen** [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346  
Speyer (DE). **NETO, Samuel** [FR/DE]; R7, 39, 68161  
Mannheim (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Burgstr.  
28, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THREE-LAYERED OR FOUR-LAYERED CATALYST SYSTEMS FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: DREI- BZW. VIERSCHICHTIGE KATALYSATORSYSTEME ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄU-  
REANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to catalyst systems for producing phthalic anhydride by means of gas phase oxidation of o-xylol  
and/or naphthalene, and to a method for producing phthalic anhydride while using these catalyst systems.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasen oxidation von o-Xylol  
und/oder Naphthalin, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid unter Verwendung der Katalysatorsysteme.



WO 2004/103561 A1

DREI-BZW. VIERSCHICHTIGE KATALYSATORSYSTEME ZUR HERSTELLUNG VON  
PHTHALSÄUREANHYDRID

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid unter Verwendung der Katalysatorsysteme.

- Phthalsäureanhydrid wird technisch durch katalytische Gasphasenoxidation von  
10 o-Xylol oder Naphthalin in Rohrbündelreaktoren hergestellt. Ausgangsmaterial ist ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden o-Xylol und/oder Naphthalin. Das Gemisch wird durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre (Rohrbündelreaktor) geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. In den letzten Jahren ist  
15 man dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei sich in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin in der ersten, obersten Katalysatorschicht und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin in der letzten, untersten Katalysatorschicht befindet. Mit dieser Maßnahme kann das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem  
20 Reaktionsverlauf entsprechend angepasst werden.

Sehr unterschiedliche Arten der Aktivitätssteigerung sind im Stand der Technik beschrieben, beispielsweise:

- 25 In der DE-A-22 38 067 wird der Einsatz von zwei Katalysatorzonen unterschiedlicher Aktivität beschrieben. Die Aktivmassen unterscheiden sich im Anteil der Kaliumionen.

- DE-A-198 23 275 beschreibt ein zweischichtiges Katalysatorsystem. Die Aktivitätsstrukturierung erfolgt über die Aktivmassenmenge auf dem Träger und über die Menge  
30 an zugesetzten Dotierungen in Form von Alkalimetallverbindungen in der Aktivmasse (siehe auch WO 03/70680).

- In der EP-A 1 063 222 wird beim Einsatz von drei oder mehrlagigen Katalysatorsystemen die Aktivität der einzelnen Zonen durch die Phosphormenge der Aktivmasse,  
35 die Menge der Aktivmasse auf dem Trägerring, die Menge der Alkalidotierung der Aktivmasse und der Füllhöhe der einzelnen Katalysatorlagen im Reaktionsrohr verändert.

- WO 98/17608 beschreibt eine Aktivitätsstrukturierung mit Hilfe unterschiedlicher Porosität der verschiedenen Katalysatorschichten. Die Porosität wird durch das freie Volu-  
40

men zwischen den beschichteten Formkörpern der Schüttung im Reaktionsrohr definiert.

- 5 In den einzelnen Katalysatorschichten ist Titandioxid in der Anatasmodifikation der Hauptbestandteil der Aktivmasse der Phthalsäureanhydridkatalysatoren und dient zur Trägerung der katalytisch aktiven und selektiven Vanadiumpentoxid Komponenten neben anderen Metalloxiden.

- 10 DE-A 21 06 796 beschreibt die Herstellung von Trägerkatalysatoren zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche von 15 bis 100 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 25 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist. Es wird offenbart, dass Mischungen aus Anatas der BET-Oberfläche von 7 bis 11 m<sup>2</sup>/g und Titandioxid-Hydrat der BET-Oberfläche > 100 m<sup>2</sup>/g besonders geeignet sind, wobei die Komponenten alleine nicht geeignet wären.

- 15 In der EP-A 744 214 werden Mischung von Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 11 m<sup>2</sup>/g und Titandioxidhydrat mit einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g in einem Mischungsverhältnis von 1:3 bis 3:1 beschrieben.

- 20 Eine Mischung von Titandioxiden mit einer BET-Oberfläche von 7 bis 11 m<sup>2</sup>/g mit Titandioxid-Hydrat mit einer BET-Oberfläche von >100 m<sup>2</sup>/g ist ferner in der DE-A 196 33 757 beschrieben. Beide Komponenten können im Verhältnis, bezogen auf ein Gramm TiO<sub>2</sub>, von 1:9 bis 9:1 enthalten sein. Weiter ist eine Mischung von Titandioxid mit Titandioxidhydrat im Mengenverhältnis 3:1  
25 in der DE-A 22 38 067 beschrieben.

Ein Problem dieser Mischungen von Titandioxid mit Titandioxidhydraten stellt die Abnahme der BET-Oberflächen dieser Mischungen über die Lebensdauer dar.

- 30 In der EP-A 522 871 wird ein Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche des Titandioxids und der Katalysatoraktivität beschrieben. Gemäß dieser Schrift ist die Katalysatoraktivität bei einem Einsatz von Titandioxid mit BET-Oberflächen von unter 10 m<sup>2</sup>/g gering. Bei einem Einsatz von Titandioxid mit einer BET-Oberfläche größer als 60 m<sup>2</sup>/g ist die Lebensdauer des Katalysators reduziert und die Phthalsäureanhydrid-  
35 ausbeute sinkt stark ab. Bevorzugt sind BET-Oberflächen von 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g.

- Bei mehrlagigen Katalysatorsystemen wirkt sich die Abnahme der Aktivität der ersten Katalysatorschicht im Bezug auf die Lebensdauer des Katalysators negativ aus. Mit zunehmender Alterung geht der Umsatz im Bereich der ersten hochselektiven Schicht  
40 zurück. Die Hauptreaktionszone wandert im Laufe der Katalysatorlebenszeit immer

tiefer in das Katalysatorbett, d.h. der o-Xylol- oder Naphthalinfeed wird immer häufiger erst in den nachfolgenden weniger selektiven Schichten umgesetzt. Die Folge sind verringerte Phthalsäureanhydridausbeuten und eine erhöhte Konzentration an Nebenprodukten oder nicht umgesetzten Edukten. Um das Wandern der Hauptreaktionszone in die nachfolgenden Schichten zu vermeiden, kann die Salzbadtemperatur stetig angehoben werden. Mit zunehmender Lebensdauer der Katalysatoren führt allerdings auch diese Maßnahme zur Verringerung der Phthalsäureanhydridausbeute.

Die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid ist ferner umso geringer, je höher die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff ist, da eine hohe Beladung das Wandern der Hauptreaktionszone tiefer in das Katalysatorbett verstärkt. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen von 80 bis 120 g/Nm<sup>3</sup> erwünscht. Eine hohe Beladung führt demnach zu einer schnelleren Schädigung der Katalysatoren und somit zu kürzeren Standzeiten.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zur Verfügung zu stellen, das trotz hoher Beladung Phthalsäureanhydrid in hoher Ausbeute und guter Qualität, d.h. insbesondere mit geringem Phthalidanteil, liefert. Weiterhin soll die Standzeit der Katalysatoren verbessert werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe mittels eines Katalysatorsystems gelöst werden konnte, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorschichten aufweist, deren Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht ansteigt und deren Aktivmasse neben Metalloxiden 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatasmodifikation enthält, wobei das Titandioxid

- (i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g aufweist,
- (ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g aufweist und
- (iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist,

mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der obersten Schicht kleiner ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten und die BET-Oberfläche des Titandioxids in der untersten Schicht größer ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Phthalsäureanhydrid vorteilhaft unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems herstellen lässt.

Bevorzugt besteht das Katalysatorsystem aus drei bis fünf Schichten, insbesondere aus vier Schichten. Im Falle eines dreilagigen Katalysatorsystems gilt für die BET-Oberfläche der eingesetzten Tiandioxide in Anatasmodifikation:

$$5 \quad \text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(ii)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

im Falle eines vierlagigen Katalysatorsystems:

$$10 \quad \text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(IIa)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iib)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

und im Falle eines fünflagigen Katalysatorsystems:

$$\text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(IIa)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iib)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iic)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

15 Bevorzugt weist das Titandioxid

- (i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 7 bis 25 m<sup>2</sup>/g auf,
- (ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g auf,
- und
- 20 (iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 45 m<sup>2</sup>/g auf.

In einem vierlagigen Katalysatorsystem weist das Titandioxid der oberen Mittelschicht (IIa) beispielsweise eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 30 m<sup>2</sup>/g, und das Titandioxid der unteren Mittelschicht (iib) eine BET-Oberfläche von 25 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 15 bis 35 m<sup>2</sup>/g, auf.

In einem fünflagigen Katalysatorsystem weist das Titandioxid der oberen Mittelschicht (IIa) beispielsweise eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 30 m<sup>2</sup>/g, der mittleren Mittelschicht (iib) eine BET-Oberfläche von 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g, und der unteren Mittelschicht (iic) eine BET-Oberfläche von 30 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 15 bis 38 m<sup>2</sup>/g, auf.

Bevorzugt besteht das eingesetzte Titandioxid in mindestens einer Katalysatorschicht aus einem Gemisch von Titandioxiden unterschiedlicher BET-Oberflächen. Dieses 35 Gemisch aus Titandioxid Typen beinhaltet beispielsweise ein niederoberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 5 bis 15 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 5 bis 10 m<sup>2</sup>/g, und ein höheroberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 10 bis 70 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g. Insbesondere besteht das eingesetzte Titandioxid aus den zwei genannten Titandioxid Typen.

Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Titanoxidhydraten und deren Mischung mit niederoberflächigem  $\text{TiO}_2$  hat das erfindungsgemäß eingesetzte Gemisch den Vorteil, dass sich die BET-Oberfläche über die Lebensdauer des erfindungsgemäßen Katalysators nicht verändert. Somit wird eine hohe Stabilität der Aktivität, d.h. eine längere Lebensdauer des Katalysators, gewährleistet.

Das eingesetzte Titandioxid besteht vorteilhaft aus einem Gemisch eines Titandioxids mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 15  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50  $\text{m}^2/\text{g}$  in einem Verhältnis von

10

- (i) 1:1,5 bis 1:3 in der obersten Schicht
- (iia) 1:2 bis 1:4 in der oberen mittleren Schicht
- (iib) 1:2,5 bis 1:4 in der unteren mittleren Schicht und
- (iii) 1:3 bis 1:5 in der untersten Schicht.

15

Die Schüttungslänge der obersten Katalysatorschicht (i) beträgt vorteilhaft 80 bis 160 cm, die der oberen mittleren Katalysatorschicht (iia) 20 bis 60 cm, die der unteren mittleren Katalysatorschicht (iib) 30 bis 100 cm und die der untersten Katalysatorschicht (iii) 40 bis 90 cm.

20

Als Katalysatoren sind oxidische Trägerkatalysatoren geeignet. Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemischen davon verwendet man in der Regel kugelförmige, ringförmige oder schalenförmige Träger aus einem Silikat, Siliciumcarbid, Porzellan, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Rutil, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat oder Mischungen davon. Besonders bewährt haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf den Träger aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil dient vorzugsweise Vanadiumpentoxid. Weiter können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Derartige Promotoren sind beispielsweise die Alkalimetalloxide, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid. Die Alkalimetalloxide wirken beispielsweise als die Aktivität vermindernde und die Selektivität erhöhende Promotoren. Weiterhin können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxy-

40

ethylcellulose zugesetzt werden, wobei Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt wurden (EP-A 744 214). Bevorzugt werden organische Binder wie in der DE-A 198 24 532 beschrieben verwendet. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE-A 21 06 796). Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Bindemittelzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas (Ausgangsgasgemisch) wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren, wie Stickstoff und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf und/oder Kohlendioxid, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 g bis 150 g je Nm<sup>3</sup> Gas, insbesondere mit 60 bis 120 g je Nm<sup>3</sup>, des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

In mehrlagigen Katalysatorsystemen wird im Allgemeinen der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet, dass das Reaktionsgas zuerst mit diesem Katalysator und erst im Anschluß daran mit dem aktiveren Katalysator in der zweiten Schicht in Kontakt kommt. Anschließend kommt das Reaktionsgas mit den noch aktiveren Katalysatorschichten in Kontakt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.

Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C geleitet. Es wird vorteilhaft ein Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar, verwendet. Die Raumgeschwindigkeit liegt im allgemeinen bei 750 bis 5000 h<sup>-1</sup>.

Die Hot-Spot-Temperatur der obersten Schicht beträgt vorzugsweise 400 bis 470°C, insbesondere liegt die maximal Temperatur unter 450°C. In der oder den Mittel-

schichten eines mehrlagigen Katalysatorsystems ist die Hot-Spot-Temperatur vorteilhaft kleiner als 420°C, insbesondere kleiner 410°C.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform eines dreilagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:

- für die erste, oberste Schicht (Schicht (i)):  
7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
10 6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g  
15
- für die zweite, mittlere Schicht (Schicht (ii)):  
7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
20 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g  
25
- für die dritte, unterste Schicht (Schicht (iii)):  
8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
30 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
0 bis 0,3 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, insbesondere in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g.  
35

In einer bevorzugten Ausführungsform eines vierlagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:



- für die erste Schicht (Schicht (i)):  
7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
5 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g
- 10 - für die zweite Schicht (Schicht (iia)):  
7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
4 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
15 0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g
- 20 - für die dritte Schicht (Schicht (iib)):  
7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
5 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
25 0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g
- 30 - für die vierte Schicht (Schicht (iii)):  
8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:  
5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid  
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid  
35 0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g.

40 Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der

DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei im Vergleich zum Katalysator der letzten Schicht vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator.

- 5 Durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem konnten die Standzeiten durch eine gleichmäßigere Reaktionswärmeverteilung über die Katalysatorschüttung erhöht werden. Somit sinkt die maximale Hot-spot-Temperatur und die Phthalsäureanhydrid-Ausbeute kann bei geringen Nebenproduktkonzentrationen gesteigert werden.
- 10 Phthalsäureanhydrid lässt sich erfindungsgemäß auch bei hohen Beladungen, beispielsweise bei 80 bis 120 g/Nm<sup>3</sup>, mit o-Xylol und/oder Naphthalin und bei hohen Raumgeschwindigkeiten mit hoher Ausbeute und geringen Konzentrationen an Nebenprodukt, insbesondere Phthalid, herstellen. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Phthalid-Konzentration nicht höher als 0,05 Gew.-%,
- 15 bezogen auf Phthalsäureanhydrid.

Beispiele:

Katalysator 1: 4 Lagen

20

Oberschicht (i)

- 29,3 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 69,8 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,9 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,49 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, Außendurchmesser (AD) x Länge (L) x Innendurchmesser (ID)) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.
- 25
- 30 Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,8 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,36 Gew.-% Cs. Die BET-Oberfläche der TiO<sub>2</sub> Mischung betrug 16,7 m<sup>2</sup>/g.

Obere Mittelschicht (iia)

- 35 24,6 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 7,8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,6 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,35 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht
- 40

der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-%  $V_2O_5$ , 2,4 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,26 Gew.-% Cs.

- 5 Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 22,5 m<sup>2</sup>/g.

Untere Mittelschicht (iib)

24,8 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 2,6 g  $Sb_2O_3$ , 0,13 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und

- 10 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-%  $V_2O_5$ , 2,4 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,10 Gew.-% Cs.

Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 22,5 m<sup>2</sup>/g.

- 20 Unterschicht (iii)

17,2 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 69,1 g Anatas (BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 21,9  $V_2O_5$ , 1,5 g  $NH_4H_2PO_4$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das

- 25 Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination

- 30 bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0,38 Gew.-% P.

Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 23,4 m<sup>2</sup>/g.

Katalysator 2: 4 Lagen

- 35 Oberschicht (i)

29,3 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 69,8 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 1,9 g  $Sb_2O_3$ , 0,49 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und

- 40 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsili-

kat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-%  $V_2O_5$ , 1,8 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,36 Gew.-% Cs.
- Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 16,7 m<sup>2</sup>/g.

Obere Mittelschicht (iia)

- 24,6 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 2,6 g  $Sb_2O_3$ , 0,35 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-%  $V_2O_5$ , 2,4 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,26 Gew.-% Cs.

Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 17,3 m<sup>2</sup>/g.

20

Untere Mittelschicht (iib)

- 24,8 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 2,6 g  $Sb_2O_3$ , 0,13 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-%  $V_2O_5$ , 2,4 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,10 Gew.-% Cs.
- Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 17,3 m<sup>2</sup>/g.

Unterschicht (iii)

- 17,2 g Anatas (BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 69,1 g Anatas (BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 21,9  $V_2O_5$ , 1,5 g  $NH_4H_2PO_4$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form

von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4 h 20,0 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0,38 Gew.-% P.

- 5 Die BET-Oberfläche der  $TiO_2$  Mischung betrug 23,4 m<sup>2</sup>/g.

Katalysator 3: 4 Lagen (Vergleichsbeispiel)

Oberschicht (i)

- 10 99,5 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 1,9 g  $Sb_2O_3$ , 0,49 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen
- 15 (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die BET-Oberfläche des  $TiO_2$  betrug 20,1 m<sup>2</sup>/g.

Obere Mittelschicht (lia)

- 20 99,3 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 2,6 g  $Sb_2O_3$ , 0,35 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen
- 25 (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die BET-Oberfläche des  $TiO_2$  betrug 20,0 m<sup>2</sup>/g.

Untere Mittelschicht (iib)

- 30 99,0 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,8  $V_2O_5$ , 2,6 g  $Sb_2O_3$ , 0,13 g  $Cs_2CO_3$  wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen
- 35 (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die BET-Oberfläche des  $TiO_2$  betrug 20,3 m<sup>2</sup>/g.

Unterschicht (iii)

86,5 g Anatas (BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 21,9 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,5 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyläurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die BET-Oberfläche des TiO<sub>2</sub> betrug 20,2 m<sup>2</sup>/g.

10

Katalytische Tests:

Die Tests erfolgten in einem salzbadgekühltem Reaktor mit einer Länge von 3,85 m und einem Innendurchmesser von 25 mm. Zur Aufnahme eines Temperaturprofils war der Reaktor mit einem über die gesamte Reaktorlänge beweglichen Thermoelement ausgestattet. Das Element wurde in einer Hülse mit einem Außendurchmesser von 2 mm gehalten. Durch das Rohr wurden stündlich 4 Nm<sup>3</sup>-Luft mit o-Xylol (mindestens 98,5 % Reinheit) von 0 bis 100 g/Nm<sup>3</sup> geleitet. Dabei wurden die unten zusammengefassten Ergebnisse erhalten ("PSA-Aubeute" bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol).

20

Tabelle 1: Ergebnisse der katalytischen Tests

	Katalysator 1	Katalysator 2	Katalysator 3 nicht erfindungsgemäß
Schüttungslängen [cm]	130, 50, 80, 60	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
Beladung o-Xylol [g/Nm <sup>3</sup> ]	100	100	80
Laufzeit [d]	43	40	20
SBT [°C]	354	360	347
HST-OS [°C]	440	440	452
PHD [Gew.-%]	0,02	0,01	0,03
PSA-Ausbeute [Gew.-%]	113,5	113,7	111,3

25 Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

HST-OS Hot Spot-Temperatur in der Oberschicht  
 SBT Salzbadtemperatur  
 PHD Phthalid  
 30 PSA Phthalsäureanhydrid

## Patentansprüche:

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorschichten aufweist, deren Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht ansteigt und deren Aktivmasse 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatasmodifikation enthält, wobei das Titandioxid
- 5
- (i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g aufweist,
- (ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g aufweist und
- 10
- (iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist,
- mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der obersten Schicht kleiner ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten und die BET-Oberfläche des Titandioxids in der untersten Schicht größer ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten.
- 15
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in dem zwei mittlere Schichten (ii) vorliegen, deren Titandioxid in der oberen Mittelschicht eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g und in der unteren Mittelschicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g aufweist, mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oberen Mittelschicht kleiner oder gleich der BET-Oberfläche der unteren Mittelschicht ist.
- 20
- 25
3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Titandioxid in mindestens einer Katalysatorschicht aus einem Gemisch von Titandioxiden unterschiedlicher BET-Oberfläche besteht.
- 30
4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, wobei das Gemisch aus einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 15 m<sup>2</sup>/g und aus einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g in einem Verhältnis
- (i) von 1:1,5 bis 1:3 in der obersten Schicht,
- 35
- (iia) von 1:2 bis 1:4 in der oberen mittleren Schicht,
- (iib) von 1:2,5 bis 1:4 in der unteren mittleren Schicht und
- (iii) von 1:3 bis 1:5 in der untersten Schicht
- besteht.
- 40

5. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Schüttungslänge
- (i) der obersten Katalysatorschicht 80 bis 160 cm,
  - (iia) der oberen mittleren Katalysatorschicht 20 bis 60 cm,
  - 5 (iib) der unteren mittleren Katalysatorschicht 30 bis 100 cm und
  - (iii) der untersten Katalysatorschicht 40 bis 90 cm
- beträgt.
- 10 6. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, das drei übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei
- (i) 15 der am geringsten aktive Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30  $m^2/g$ ,
  - (ii) 20 der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40  $m^2/g$ ,
  - (iii) 25 der aktivste Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 30 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,05 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,3 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50  $m^2/g$ .
- 30 7. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, das vier übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei
- (i) 35 der am geringsten aktive Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30  $m^2/g$ ,



- 5 (ia) der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35  $m^2/g$ ,
- 10 (iib) der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 15 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 40  $m^2/g$ ,
- 15 (iii) der aktivste Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 30 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0,05 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50  $m^2/g$ .
- 20 8. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von Xylol, Naphthalin oder Gemischen davon in einem Rohrbündelreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe über ein Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 7 geleitet werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005247

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J35/02 C07C51/265

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 063 222 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 27 December 2000 (2000-12-27) cited in the application Production Examples 3, 11, 12 and 14	1-3,8
A	DE 196 33 757 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application	
A	WO 02/16299 A (BASF AG ; REUTER PETER (DE); VOIT GUIDO (DE); HEIDEMANN THOMAS (DE)) 28 February 2002 (2002-02-28)	
A	DE 198 23 262 A (BASF AG) 2 December 1999 (1999-12-02)	
A	US 6 369 240 B1 (HARA TADANORI ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09)	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl

Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005247

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1063222	A	27-12-2000	CN 1280979 A EP 1063222 A1 ID 26441 A JP 2001064274 A TW 568903 B US 6380399 B1	24-01-2001 27-12-2000 28-12-2000 13-03-2001 01-01-2004 30-04-2002
DE 19633757	A	26-02-1998	DE 19633757 A1	26-02-1998
WO 0216299	A	28-02-2002	DE 10040827 A1 AU 1214402 A WO 0216299 A1 EP 1311467 A1 JP 2004506706 T US 2003181735 A1	07-03-2002 04-03-2002 28-02-2002 21-05-2003 04-03-2004 25-09-2003
DE 19823262	A	02-12-1999	DE 19823262 A1 CN 1131859 B DE 59904964 D1 WO 9961433 A1 EP 1084115 A1 ES 2197684 T3 ID 27092 A JP 2002516319 T TW 444004 B US 6700000 B1	02-12-1999 24-12-2003 15-05-2003 02-12-1999 21-03-2001 01-01-2004 01-03-2001 04-06-2002 01-07-2001 02-03-2004
US 6369240	B1	09-04-2002	AU 4722497 A CN 1237951 A DE 69722261 D1 DE 69722261 T2 EP 0985648 A1 WO 9817608 A1 JP 3490684 B2 KR 2000052776 A TW 415939 B ZA 9709362 A	15-05-1998 08-12-1999 26-06-2003 25-03-2004 15-03-2000 30-04-1998 26-01-2004 25-08-2000 21-12-2000 12-05-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J35/02 C07C51/265

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 063 222 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) in der Anmeldung erwähnt Production Examples 3, 11, 12 and 14	1-3,8
A	DE 196 33 757 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt	
A	WO 02/16299 A (BASF AG ; REUTER PETER (DE); VOIT GUIDO (DE); HEIDEMANN THOMAS (DE)) 28. Februar 2002 (2002-02-28)	
A	DE 198 23 262 A (BASF AG) 2. Dezember 1999 (1999-12-02)	
A	US 6 369 240 B1 (HARA TADANORI ET AL) 9. April 2002 (2002-04-09)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005247

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1063222	A	27-12-2000	CN 1280979 A	24-01-2001
			EP 1063222 A1	27-12-2000
			ID 26441 A	28-12-2000
			JP 2001064274 A	13-03-2001
			TW 568903 B	01-01-2004
			US 6380399 B1	30-04-2002
DE 19633757	A	26-02-1998	DE 19633757 A1	26-02-1998
WO 0216299	A	28-02-2002	DE 10040827 A1	07-03-2002
			AU 1214402 A	04-03-2002
			WO 0216299 A1	28-02-2002
			EP 1311467 A1	21-05-2003
			JP 2004506706 T	04-03-2004
			US 2003181735 A1	25-09-2003
DE 19823262	A	02-12-1999	DE 19823262 A1	02-12-1999
			CN 1131859 B	24-12-2003
			DE 59904964 D1	15-05-2003
			WO 9961433 A1	02-12-1999
			EP 1084115 A1	21-03-2001
			ES 2197684 T3	01-01-2004
			ID 27092 A	01-03-2001
			JP 2002516319 T	04-06-2002
			TW 444004 B	01-07-2001
			US 6700000 B1	02-03-2004
US 6369240	B1	09-04-2002	AU 4722497 A	15-05-1998
			CN 1237951 A	08-12-1999
			DE 69722261 D1	26-06-2003
			DE 69722261 T2	25-03-2004
			EP 0985648 A1	15-03-2000
			WO 9817608 A1	30-04-1998
			JP 3490684 B2	26-01-2004
			KR 2000052776 A	25-08-2000
			TW 415939 B	21-12-2000
			ZA 9709362 A	12-05-1998